

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001865

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-150075
Filing date: 20 May 2004 (20.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

02.02.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 5月20日
Date of Application:

出願番号 特願2004-150075
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-150075]

出願人 住友化学株式会社
Applicant(s):

2004年11月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

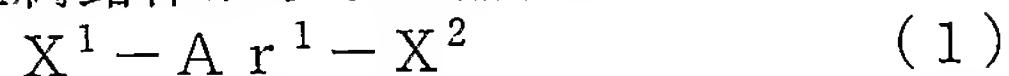
洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 S10144JP01
【提出日】 平成16年 5月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 61/10
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 小野寺 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 大内 一栄
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 佐々木 繁
【特許出願人】
 【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亭
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119471
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 榎本 雅之
 【電話番号】 06-6220-3405
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 29040
 【出願日】 平成16年 2月 5日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010238
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

遷移金属錯体からなる縮合剤の共存下に、式(1)



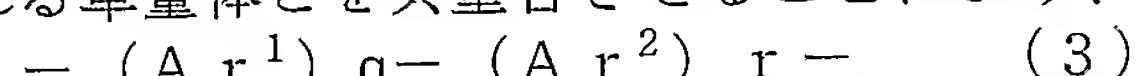
(式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表す。 $A r^1$ は、置換基として、少なくともスルホン酸もしくはその塩又は連結基を介したスルホン酸もしくはその塩を有する2価の芳香族基を表す。)

で示される单量体を重合させる又は上式(1)で示される单量体と式(2)



(式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表し、 $A r^2$ は置換基を有することもある2価の芳香族基を表す。)

で示される单量体とを共重合させることにより、式(3)



(式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は前記と同じ意味を表し、 q は、正の数を、 r は0又は正の数を表し、 q と r の和は300以上である。)

で示される高分子化合物を製造するに当り、前記縮合剤と前記单量体とを45℃以上の温度で作用させることを特徴とする前記式(3)で示される高分子化合物の製造方法。

【請求項2】

遷移金属錯体からなる縮合剤が、ゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

ゼロ価ニッケル錯体が、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)であることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】

さらに配位子として、2,2'-ビピリジルを共存させることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかの方法で製造された高分子化合物。

【請求項6】

式(3)で示され、ポリスチレン換算の数平均分子量が 5×10^4 以上であることを特徴とする高分子化合物

【請求項7】

イオン交換容量が、0.8mEq/以上であることを特徴とする請求項5または6記載の高分子化合物。

【請求項8】

請求項5～7いずれかに記載の高分子化合物を有効成分とする高分子電解質。

【請求項9】

請求項8記載の高分子電解質を用いてなることを特徴とする高分子電解質膜。

【請求項10】

請求項8記載の高分子電解質を用いてなることを特徴とする触媒組成物。

【請求項11】

請求項9記載の高分子電解質膜および/または請求項10記載の触媒組成物を用いてなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】高分子化合物およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子化合物、なかでも燃料電池用として好適に用いられる高分子化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として、プロトン伝導性を有する高分子化合物すなわち高分子電解質が用いられている。例えば、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとする、側鎖に超強酸としてのパーカルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーカルオロアルカンである脂肪族系高分子化合物を有効成分とする高分子電解質が、燃料電池用の膜材料、イオン交換成分として用いた場合に発電特性が優れることから従来主に使用されてきている。しかしながらこの種の高分子電解質は非常に高価であること、耐熱性が低いことなどの問題が指摘されている。

【0003】

一方、耐熱性が改善された高分子電解質として、スルホン酸を有するポリフェニレンが知られており、本発明者等はその製造方法として、0～250℃程度の温度、遷移金属錯体からなる縮合剤の共存下に、单量体として、ジハロゲノ芳香族スルホン酸類を用いこれを重合させる、又は单量体として、ジハロゲノ芳香族スルホン酸類とジハロゲノ芳香族類とを用い、これを共重合させる方法を提案している（特許文献1）。

【0004】

【特許文献1】特開2003-238665号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記方法によって得られた高分子化合物は、燃料電池用材料としての耐水性、耐溶剤性等の点において充分満足し得るものではなく、この点のより向上した高分子化合物が求められていた。

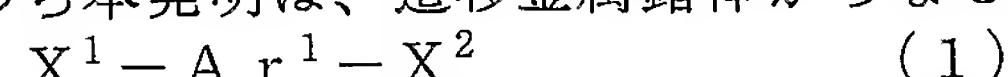
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、遷移金属錯体からなる縮合剤を用いる上記の重合方法について更に検討を重ねた結果、該縮合剤と单量体とを作用させることにより、分子量の高い高分子化合物が得られること、この方法によって得られた高分子化合物は、燃料電池用材料としての耐水性、耐溶剤性等に優れること等を見出すとともに、さらに種々の検討を加え本発明を完成した。

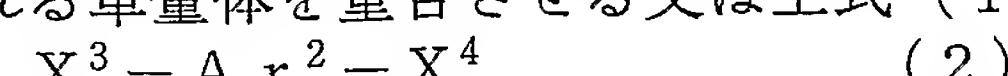
【0007】

すなわち本発明は、遷移金属錯体からなる縮合剤の共存下に、式（1）



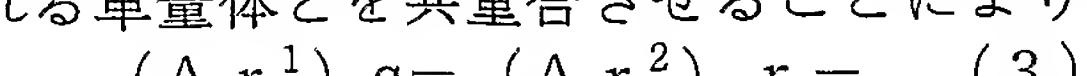
（式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表す。 $A r^1$ は、置換基として、少なくともスルホン酸もしくはその塩又は連結基を介したスルホン酸もしくはその塩を有する2価の芳香族基を表す。）

で示される单量体を重合させる又は上式（1）で示される单量体と式（2）



（式中、 X^3 、 X^4 はそれぞれ独立に縮合時に脱離する基を表し、 $A r^2$ は置換基を有することもある2価の芳香族基を表す。）

で示される单量体とを共重合させることにより、式（3）



（式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は前記と同じ意味を表し、 q は、正の数を、 r は0又は正の数を表し、 q と r の和は300以上である。）

で示される高分子化合物を製造するに当り、前記縮合剤と前記単量体とを45℃以上の温度で作用させることを特徴とする前記式(3)で示される高分子化合物の製造方法を提供するものである。

【0008】

また、本発明は、[2]遷移金属錯体からなる縮合剤が、ゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記[1]の製造方法、[3]ゼロ価ニッケル錯体が、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)であることを特徴とする上記[2]の製造方法、[4]さらに配位子として、2,2'-ビピリジルを共存させる上記[1]～[3]いずれかの製造方法を提供するものである。

【0009】

さらに、本発明は、[5]上記[1]～[4]のいずれかの方法で製造された高分子化合物、[6]上記式(3)で示され、ポリスチレン換算の数平均分子量が 5×10^4 以上であることを特徴とする高分子化合物、[7]イオン交換容量が、0.8mEq/以上であることを特徴とする上記[5]または上記[6]の高分子化合物、[8]上記[5]～上記[7]の高分子化合物を有効成分とする高分子電解質、[9]上記[8]の高分子電解質を用いてなることを特徴とする高分子電解質膜、[10]上記[8]の高分子電解質を用いてなることを特徴とする触媒組成物、[11]上記[9]の高分子電解質膜および/または上記[10]の触媒組成物を用いてなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池等を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明方法によれば、45℃以上という特定の温度で縮合剤と単量体とを作用させることにより、燃料電池用材料としての耐水性、耐溶剤成等に優れる高分子化合物を製造し得る。また得られた高分子化合物は分子量が 5×10^4 以上と著しく高いという利点も有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

式(1)の単量体における X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に縮合時に脱離する基を表す。

ここで縮合時に脱離する基としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。なかでも、単量体としての入手、合成の容易さから塩素原子、臭素原子が好ましい。

【0012】

また $A r^1$ は、置換基として少なくともスルホン酸もしくはその塩又は連結基を介したスルホン酸もしくはその塩を有する2価の芳香族基を表す。

ここで、2価の芳香族基としては、フェニレン、ナフチレン、フルオレンジイルなどの炭化水素系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロ芳香族基などが挙げられるが、好ましくは、炭化水素系芳香族基である。

連結基を介したスルホン酸もしくはその塩としては、例えば炭素数1～6程度の低級アルキレン、炭素数1～6程度の低級オキシアルキレン、フェニレン、ナフチレンなどのアリーレン、メチレンフェニレン、ジメチレンフェニレンなどのアラルキレン、キシリレンなどのアルキレンフェニレンアルキレン、炭素数1～7程度のカルボニルアルキレン、炭素数7～20程度のカルボニルアリーレン等の連結基を介したスルホン酸もしくはその塩が挙げられる。

またスルホン酸の塩としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属塩、アンモニア、メチルアミン等のアンモニウム塩等が挙げられる。燃料電池用高分子電解質膜として用いる場合は、遊離の状態であるスルホン酸であることが好ましい。

【0013】

$A\ r^1$ は、スルホン酸、その塩、連結基を介したスルホン酸、その塩の他に、更に、重合反応に関与しない置換基を有していても良く、その例としては、置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基、置換されていても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換されていても良い炭素数6～18のアリール基、置換されていても良い炭素数6～18のアリールオキシ基または置換されていても良い炭素数2～20のアシル基、フッ素原子が挙げられる。

【0014】

ここで、置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、アリル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、2,2-ジメチルブロピル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、これらの基にフッ素原子、ニトリル基、メトキシ、エトキシ、イソブロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシが置換したもの等が例示される。

【0015】

また置換されていても良い炭素数1～10のアルコキシ基としては例えばメトキシ、エトキシ、n-ブロピルオキシ、イソブロピルオキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、n-ペンチルオキシ、2,2-ジメチルブロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、n-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、2-メチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、これらの基にフッ素原子、ニトリル基、メトキシ、エトキシ、イソブロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシが置換したもの等が例示される。

【0016】

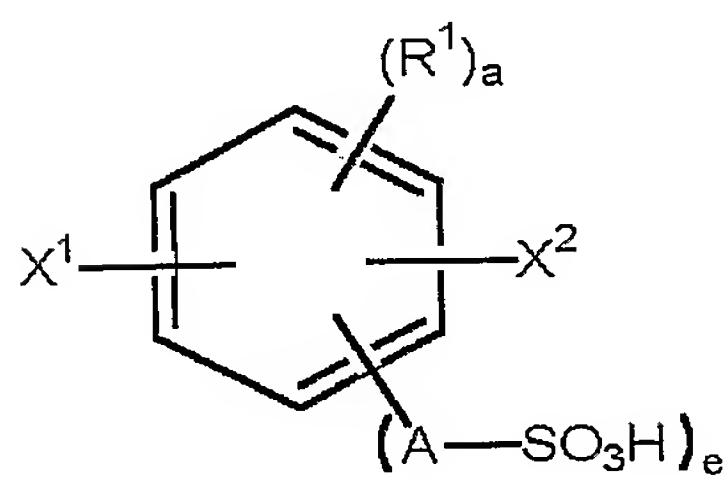
置換されていても良い炭素数6～18のアリール基としては、例えばフェニル、ナフチル、これらの基にフッ素原子、メトキシ、エトキシ、イソブロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシが置換したものなどが挙げられ、置換されていても良い炭素数6～18のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ、ナフチルオキシ、これらの基にフッ素原子、メトキシ、エトキシ、イソブロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したものなどが挙げられる。

【0017】

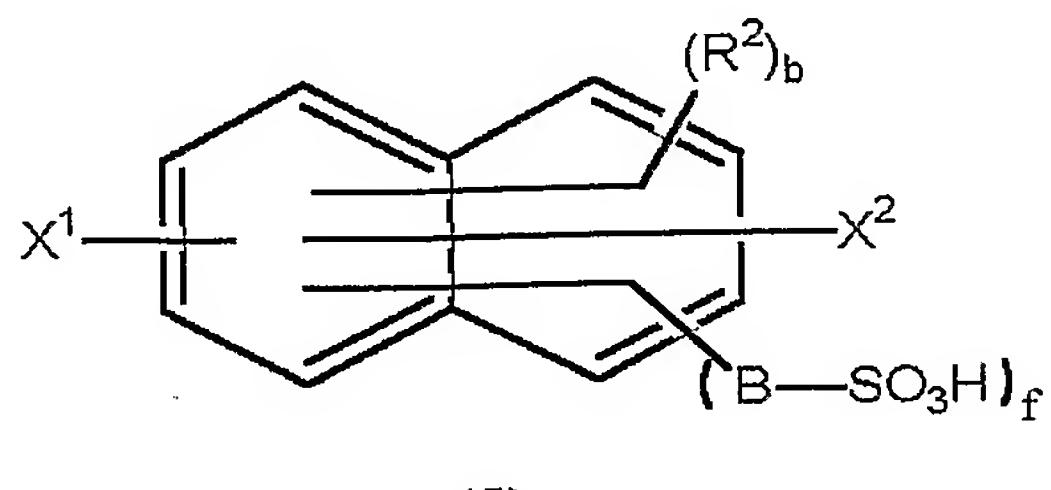
置換されていても良い炭素数2～20のアシル基としては、例えばアセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ベンゾイル、1-ナフトイル、2-ナフトイル、これらの基にフッ素原子、メトキシ、エトキシ、イソブロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアシル基が挙げられる。

【0018】

式(1)の単量体の好ましい例としては、例えば遊離酸の形が式(4)、(5)等で示される単量体が挙げられる。より好ましくは、遊離酸の形が式(4)で示される単量体である。



(4)



(5)

(式中、 X^1 、 X^2 は前記と同じ意味を表す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基、置換されていても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換されていても良い炭素数6～18のアリール基、置換されていても良い炭素数6～18のアリールオキシ基または置換されていても良い炭素数2～20のアシル基またはフッ素原子を表し、複数ある場合は同一であっても異なっていても良い。

A、Bはそれぞれ独立に単結合または連結基を表し、複数ある場合は同一であっても異なるってしても良い。e、fはそれぞれ独立に1～4の、aは0～(4-e)の、bは0～(6-f)の数を表す。)

【0019】

ここで、 X^1 、 X^2 の具体例としては、例えば前記と同じものが挙げられる。また R^1 、 R^2 における置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基、置換されていても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換されていても良い炭素数6～18のアリール基、置換されていても良い炭素数6～18のアリールオキシ基、置換されていても良い炭素数2～20のアシル基等も、A、Bにおける連結基についても前記と同じものが挙げられる。

また単量体(4)の代表例としては、例えば1,4-ジクロロベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジブロモトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,5-ジクロロアニソール、2,5-ジブロモアニソール、2,5-ジヨードアニソール、2,5-ジクロロビフェニル、2,5-ジブロモビフェニル、2,5-ジヨードビフェニル、2,5-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジブロモベンゾフェノン、2,5-ジヨードベンゾフェノン、2,5-ジクロロジフェニルスルホン、2,5-ジブロモジクロロジフェニルスルホン、2,5-ジヨードジクロロジフェニルスルホンなどに、直接、もしくは前述の連結基を介してスルホン酸が置換しているものなどが挙げられる。直接スルホン酸が置換しているものが好ましく使用される。

【0020】

単量体(5)の代表例としては、例えば1,4-ジクロロナフタレン、1,4-ジブロモナフタレン、1,4-ジヨードナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、1,5-ジブロモナフタレン、1,5-ジヨードナフタレン、2,6-ジクロロナフタレン、2,6-ジブロモナフタレン、2,6-ジヨードナフタレンなどに、直接、もしくは前述の連結基を介してスルホン酸が置換しているものなどが挙げられる。直接スルホン酸が置換しているものが好ましく使用される。

【0021】

共重合させる場合に用いるもう一方の単量体(2)における X^3 、 X^4 は、それぞれ独立に縮合時に脱離する基を表し、 $A r^2$ は置換基を有することもある2価の芳香族基を表す。

ここで縮合時に脱離する基としては、例えば単量体(1)において示したと同様のもの等が挙げられる。好ましい基も同様のものが挙げられる。

【0022】

また2価の芳香族基としても、例えば単量体(1)において示したと同様のもの等が挙げられる。好ましい基も同様のものが挙げられる。

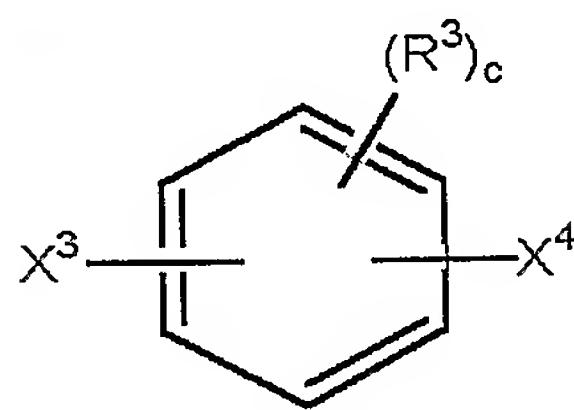
2価の芳香族基が置換基を有する場合の置換基としては、重合反応に関与しない例えば、置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基、置換されていても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換されていても良い炭素数6～18のアリール基、置換されていても良い炭素数6～18のアリールオキシ基または置換されていても良い炭素数2～20のアシル基、フッ素原子が挙げられる。

【0023】

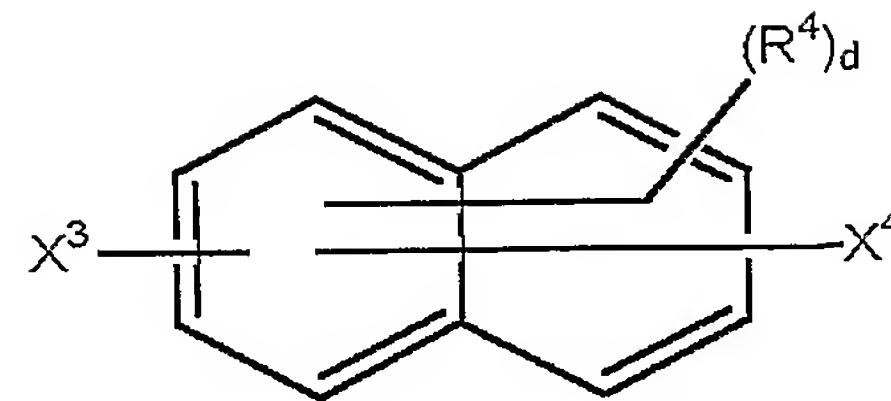
ここで、置換されていても良い炭素数1～10のアルキル基、置換されていても良い炭素数1～10のアルコキシ基、置換されていても良い炭素数6～18のアリール基及び置換されていても良い炭素数2～20のアシル基等についても、例えば単量体(1)において示したと同様のもの等が挙げられる。

【0024】

式(2)の単量体の好ましい例としては、例えば式(6)、(7)等で示される単量体が挙げられる。より好ましくは、遊離酸の形が式(6)で示される単量体である。



(6)



(7)

(式中、 X^3 、 X^4 は前記と同じ意味を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、置換されても良い炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換されていても良い炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、置換されていても良い炭素数 6 ~ 18 のアリール基、置換されていても良い炭素数 6 ~ 18 のアリールオキシ基または置換されていても良い炭素数 2 ~ 20 のアシル基またはフッ素原子を表し、複数ある場合は同一であっても異なっていても良い。c、d は 0 ~ 4 の、d は 0 ~ 6 の数を表す。)

【0025】

ここで、 X^3 、 X^4 の具体例としては、例えば前記と同じものが挙げられる。また R^3 、 R^4 における置換されても良い炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換されていても良い炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、置換されていても良い炭素数 6 ~ 18 のアリール基、置換されても良い炭素数 6 ~ 18 のアリールオキシ基、置換されても良い炭素数 2 ~ 20 のアシル基等についても前記と同じものが挙げられる。

また单量体 (6) の代表例としては、例えば 1, 4-ジクロロベンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン、1, 4-ジヨードベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジブロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジクロロアニソール、2, 5-ジブロモアニソール、2, 5-ジヨードアニソール、2, 5-ジクロロビフェニル、2, 5-ジブロモビフェニル、2, 5-ジヨードビフェニル、2, 5-ジクロロベンゾフェノン、2, 5-ジブロモベンゾフェノン、2, 5-ジヨードベンゾフェノン、2, 5-ジクロロジフェニルスルホン、2, 5-ジブロモジフェニルスルホン、2, 5-ジヨードジフェニルスルホンなどが挙げられる。

单量体 (7) の代表例としては、例えば 1, 4-ジクロロナフタレン、1, 4-ジブロモナフタレン、1, 4-ジヨードナフタレン、1, 5-ジクロロナフタレン、1, 5-ジブロモナフタレン、1, 5-ジヨードナフタレン、2, 6-ジクロロナフタレン、2, 6-ジブロモナフタレン、2, 6-ジヨードナフタレンなどが挙げられる。

【0026】

上記のような单量体を重合せしめるに当り、使用される縮合剤としては、例えばゼロ価遷移金属錯体が好ましい。なかでもゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体が好ましく、ゼロ価ニッケル錯体がとりわけ好ましく使用される。

ゼロ価遷移金属錯体は、市販品や別途合成したものを重合反系に供しても良いし、重合反応系中で還元剤の作用で、遷移金属化合物から発生させても良い。後者の場合、具体的には、遷移金属化合物を、亜鉛やマグネシウムなどの還元剤の作用で、ゼロ価遷移金属錯体とする方法がある。

いずれの場合でも、配位子を添加することが、収率向上の観点から好ましい。

【0027】

ここで、ゼロ価ニッケル錯体としては、例えばビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0)、(エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどが挙げられ、中でも、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) が、安価という観点から好ましく使用される。

またゼロ価パラジウム錯体としては、例えばテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 等が挙げられる。

【0028】

また、還元剤の作用で、遷移金属化合物からゼロ価遷移金属錯体を発生させる場合において、使用される遷移金属化合物としては、通常、2価の遷移金属化合物が用いられるが0価のものも用いることができる。なかでも2価ニッケル化合物、2価パラジウム化合物が好ましい。2価ニッケル化合物としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)などが挙げられ、2価パラジウム化合物としては塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウムなどが挙げられる。

還元剤としては、亜鉛、マグネシウム、水素化ナトリウム、ヒドラジンおよびその誘導体、リチウムアルミニウムヒドリドなどが挙げられる。必要に応じて、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化トリメチルアンモニウム、ヨウ化トリエチルアンモニウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等を併用することもできる。

【0029】

また、配位子としては、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン、1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン、1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパンなどが挙げられ、汎用性、安価、高反応性、高収率の点でトリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジルが好ましい。特に、2, 2'-ビピリジルは、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)と組合せると重合体の収率が向上するので、この組合せが好ましく使用される。

【0030】

ゼロ価遷移金属錯体の使用量は、還元剤を使用しない場合、式(1)および式(2)で示される単量体総量に対して、0.1～5モル倍である。使用量が過少であると分子量が小さくなる傾向があるので、好ましくは1.5モル倍以上、より好ましくは1.8モル倍以上、より一層好ましくは2.1モル倍以上である。使用量の上限は限定的ではないが、使用量が多すぎると後処理が煩雑になる傾向があるために、5.0モル倍以下であることが望ましい。

また、還元剤を使用する場合、遷移金属化合物の使用量は、式(1)および式(2)で示される単量体総量に対して、0.01～1モル倍である。使用量が過少であると分子量が小さい傾向があるので、好ましくは0.03モル倍以上である。使用量の上限は限定的ではないが、使用量が多すぎると後処理が煩雑になる傾向があるために、1.0モル倍以下であることが望ましい。

ここで、還元剤の使用量は、式(1)および式(2)で示される単量体総量に対して、0.5～10モル倍である。使用量が過少であると分子量が小さくなる傾向があるので、好ましくは1.0モル倍以上である。使用量の上限は限定的ではないが、使用量が多すぎると後処理が煩雑になる傾向があるために、10モル倍以下であることが望ましい。

【0031】

本発明は、上記のような縮合剤の共存下に上記のような単量体を重合せしめるに当り、縮合剤と単量体とを45℃以上の温度で作用させることを特徴とする。

ここで、作用温度は、重要であり、例えば25℃で作用させた後、45℃以上に昇温して反応を続けても高分子量のものは得難く、45℃以上の温度で作用させることにより始めて高分子量のものが得られる。作用温度は通常45℃～200℃であり、好ましくは50℃～100℃程度である。

また縮合剤と単量体とを作用させる方法は、一方をもう一方に加える方法であっても、両者を反応容器に同時に加える方法であっても良い。加えるに当っては、一挙に加えても良いが、発熱を考慮して少量ずつ加えることが好ましいし、溶媒の共存下に加えることも好ましい。

縮合剤と単量体とを作用させた後、通常45℃～200℃程度、好ましくは50℃～100℃程度で保温される。保温時間は通常0.25～200時間程度である。

【0032】

本発明に使用される溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、メチレン、ベンゼン、n-ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、テトラリン、デカリン等の脂肪族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル系溶媒、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系溶媒などが例示される。

高分子量の高分子化合物を得るために、高分子化合物が十分に溶解していることが望ましいので、高分子化合物に対する良溶媒であるテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン等が好ましい。また、これらの溶媒は2種類以上用いることができる。

溶媒量は、特に限定されないが、あまりにも低濃度では、生成した高分子化合物を回収しにくくなることもあり、また、あまりにも高濃度では、攪拌が困難になることがあることから、溶媒、単量体、縮合剤の合計を100重量%としたとき、好ましくは0.05～4.0重量%、より好ましくは0.1～2.5重量%となるような溶媒量が好ましく使用される。

【0033】

かくして目的とする高分子化合物が生成するが、反応混合物からの取り出しは、通常の方法を適用し得る。例えば、貧溶媒を加えるなどしてポリマーを析出させ、濾別などにより目的物を取り出すことができる。また必要に応じて、更に水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿などの通常の精製方法により精製することもできる。高分子化合物のカチオン交換も通常の方法を用いることが出来る。また、重合度、ポリマーの構造の解析等は、GPC測定、NMR測定などの通常の手段で行うことが出来る。

【0034】

本発明の方法によって得られる高分子化合物は、単量体の繰返し単位数の和(式(3)における q と r の和)が300以上、ポリスチレン換算の数平均分子量で表すと 5×10^4 以上の高分子であり、それ故、耐水性、耐メタノール性などの耐溶剤性、成膜性に優れ、燃料電池特性にも優れた高分子電解質となり得る。単量体の繰返し単位数の和は300～6000であることが好ましく、より好ましくは600～3000である。数平均分子量は 5×10^4 ～ 1×10^6 であることが好ましく、より好ましくは 1×10^5 ～ 5×10^5 である。

また高分子化合物におけるイオン交換容量は、0.1 meq/g以上が好ましい。0.8 meq/g以上がより好ましく、1.3 meq/g以上がとりわけ好ましい。イオン交換容量が少な過ぎるとプロトン伝導性が低くなり燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分になることがあり好ましくない。イオン交換当量は、単量体の繰返し単位 q と r を調整することにより制御し得る。 q は、両者の合計に対し、通常0.01～0.99であり、好ましくは0.1～0.7、より好ましくは0.1～0.5である。

【0035】

次に、本発明の高分子化合物を燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する場合について説明する。

この場合は、本発明の高分子化合物は、通常フィルムの形態で使用されるが、フィルムへ転化する方法に特に制限はなく、例えば溶液状態より製膜する方法(溶液キャスト法)が好ましく使用される。

具体的には、共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、共重合体を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N、N-ジメチルホルムアミド、DMAc、N-メチル-2-ピロリドン、DMSO等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベ

ンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることができるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等がポリマーの溶解性が高く好ましい。

【0036】

フィルムの厚みは、特に制限はないが $10\sim300\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\sim100\mu\text{m}$ が特に好ましい。 $10\mu\text{m}$ より薄いフィルムでは実用的な強度が十分でない場合があり、 $300\mu\text{m}$ より厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスの特性が低下する傾向にある。膜厚は溶液の濃度および基板上への塗布厚により制御できる。

【0037】

またフィルムの各種物性改良を目的として、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等を本発明のブロック共重合体に添加することができる。また、同一溶剤に混合共キャストするなどの方法により、他のポリマーを本発明の共重合体と複合アロイ化することも可能である。

燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

【0038】

また、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。さらには、多孔性のフィルムやシートに含浸複合化したり、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強する方法などが知られており、これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

【0039】

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、共重合体フィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。

該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または纖維状のカーボンに担持されて用いられているが、本発明においても好ましく用いられる。

集電体としての導電性物質に関する公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布、カーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochim. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

また、本発明の高分子化合物は、固体高分子形燃料電池の触媒層を構成する触媒組成物の一成分であるプロトン伝導材料としても有用である。

このようにして製造された本発明の燃料電池は、燃料として水素ガス、改質水素ガス、メタノール等を用いる各種の形式で使用可能である。

【実施例】

【0040】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により下記条件で測定

し、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) を示した。

GPC測定装置 TOSOH社製 HLC-8220

カラム Shodex社製 KD-80M+KD-803を接続

カラム温度 40°C

移動相溶媒 DMAc (LiBrを10mmol/dm³になるように添加)

溶媒流量 0.5mL/min

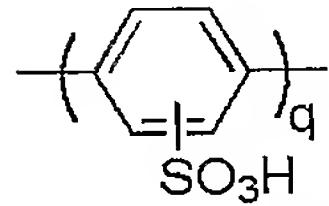
成膜性は、DMAcを溶媒として用いて約50μmのキャストフィルムを作製し、得られた膜を180度に折りたたみ、この時に破断した場合を不良、破断しない場合を良好と判断した。

耐溶媒性は、DMAcを溶媒として用いて膜厚約50μmのキャストフィルムを作製し、これを2cm×2cmに切出した膜を用い、水：メタノール=1:1(V/V)溶液に25°Cで24時間浸漬し、完溶した場合を不良、完溶しない場合を良好と判断した。

【0041】

実施例1

Ar雰囲気下、フラスコに2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウムを3.84g (14.5mmol)、2,2'-ビピリジル6.23g (39.88mmol)、2.75eq)、DMSO70mLを入れ、攪拌下に80°Cまで昇温し、同温度でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)9.97g (36.25mmol)、2.5eq)を加えた。次いで、同温度で5時間保温攪拌した。室温まで放冷後、反応液を過剰のメタノールに注ぎ、生じた黒色ポリマーをろ過、6mol/dm³のHCl水溶液で洗浄し、得られたポリマーを6mol/dm³ HCl水溶液に分散させ透析膜による透析を行い塩類を除去し、水を減圧留去することにより、ポリパラフェニレンスルホン酸1.19gを得た。得られたものの分子量は下記のとおりであり、保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。



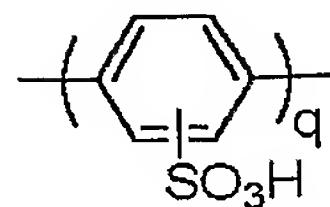
$$M_n = 2.4 \times 10^5 \quad q + r \doteq 1500 \quad (r = 0)$$

成膜性良好、亀裂なし。耐溶媒性良好、重量減なし。

【0042】

実施例2

実施例1において、昇温を45°Cまで行い、同温度でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を加え、次いで1時間かけて80°Cまで昇温し、その温度で5時間保温攪拌する以外は実施例1に準拠して実施することにより、ポリパラフェニレンスルホン酸1.03gを得た。得られたものの分子量は下記のとおりであり、保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。



$$M_n = 7.0 \times 10^4 \quad q + r \doteq 400 \quad (r = 0)$$

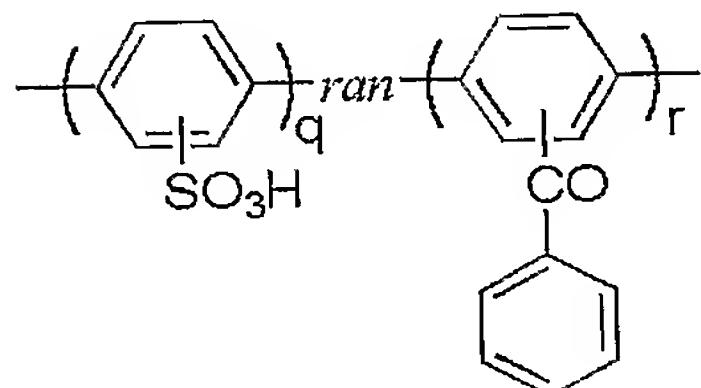
成膜性良好、亀裂なし。耐溶媒性良好、重量減なし。

【0043】

実施例3

実施例1において、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウムを1.50g (5.66mmol)、2,5-ジクロロベンゾフェノンを3.98g (15.84mmol)、2,2'-ビピリジル9.72g (62.23mmol)、2.89eq)用い、昇温を60°Cまで行い、同温度でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)15.56g (56.57mmol)、2.63eq)を加えた後、1時間かけて80°Cまで昇温し、その温度で6時間保温攪拌する以外は実施例1に準拠して反応を行なった。放冷後、反応液を6mol/dm³のHCl水溶液に加え生成した沈殿を濾過、6mol/dm³ HCl水溶液で洗浄し、得られたものの分子量は下記のとおりであり、保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。

1水溶液で数回洗浄した後、さらに沸騰水中に分散させて2時間攪拌した後に濾過すると
いう洗浄処理を2回行い、ポリパラフェニレンスルホン酸3.70gを得た。得られたもの
の分子量は下記のとおりであり、保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値
であった。



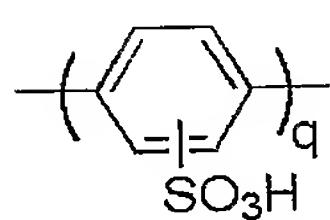
$$M_n = 2.6 \times 10^5 \quad q + r = 1500 \quad (q = 400, r = 1100)$$

成膜性良好、亀裂なし。耐溶媒性良好、重量減なし。

【0044】

比較例1

実施例1において、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウムを1.92g(7.25mmol)、2,2'-ビピリジル3.12g(19.94mmol)、2.75eq()、DMSO30mLを用い、25°Cでビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)4.99g(18.13mmol)、2.5eqを加え、次いで1時間かけて80°Cまで昇温し、その温度で5時間保温攪拌する以外は実施例1に準拠して実施することにより、ポリパラフェニレンスルホン酸0.51gを得た。得られたものの分子量は下記のとおりであり、保温3時間目のサンプリングにおける分子量と同じ値であった。



$$M_n = 2.3 \times 10^3 \quad q + r = 14 \quad (r = 0)$$

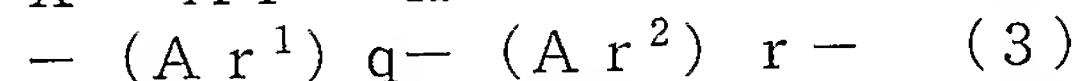
成膜性不良。耐溶媒性不良。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 燃料電池特性に優れた分子量の高い高分子化合物を製造する方法を提供する。

【解決手段】 遷移金属錯体からなる縮合剤の共存下に、式(1)で示される単量体を重合させる又は式(1)で示される単量体と式(2)で示される単量体とを共重合させることにより、式(3)で示される高分子化合物を製造するに当り、前記縮合剤と前記単量体とを45℃以上の温度で作用させることを特徴とする式(3)で示される高分子化合物の製造方法。



(X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は縮合時に脱離する基を、 $A r^1$ は置換基として、少なくともスルホン酸又は連結基を介したスルホン酸を有する2価の芳香族基を表す。 q は、正の数を、 r は0又は正の数を表し、 q と r の和は300以上である。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-150075
受付番号	50400840747
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 5月25日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亭

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

特願2004-150075

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所
氏名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友化学工業株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住所
氏名

2004年10月 1日

名称変更

住所変更

東京都中央区新川二丁目27番1号

住友化学株式会社